

ANTIBACTERIAL PHOTOCATALYTIC COATING MATERIAL AND ANTIBACTERIAL PHOTOCATALYTIC MEMBER

Publication number: JP2003171604

Publication date: 2003-06-20

Inventor: SHIMATANI HIROYUKI; NISHIMOTO JOJI; MATSUO SHINYA; KOMATA TAKAHISA

Applicant: SUMITOMO METAL MINING CO

Classification:

- international: *B01J23/02; B01J23/10; B01J35/02; C09D133/00; C09D183/04; B01J23/02; B01J23/10; B01J35/00; C09D133/00; C09D183/04; (IPC1-7): C09D133/00; B01J23/02; B01J23/10; B01J35/02; C09D183/04*

- European:

Application number: JP20010369131 20011203

Priority number(s): JP20010369131 20011203

Report a data error here

Abstract of JP2003171604

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antibacterial photocatalytic coating material which is made by using a photocatalyst comprising a low-cost oxide capable of exhibiting a photocatalytic activity in a visible light region based on a simple new mechanism, and using an aqueous solvent, and which has antibacterial, mildewproofing and alga-preventive effects as well as hot-water resistance and alkali resistance, and to provide an antibacterial photocatalytic member.

SOLUTION: The antibacterial photocatalytic coating material contains a silicone acrylic emulsion coating, an aqueous solvent and a photocatalyst, wherein the photocatalyst comprises an oxide composite having a joint by oxide semiconductors (I) and (II) having characteristics photocatalytic for each other, and different in both the energy level of electrons on the bottom of the conduction band and the energy level of electrons at the top of the valence band in an energy band structure on the basis of a vacuum level, and at least the oxide semiconductor (I) has photocatalytic characteristics even in a visible light region. The antibacterial photocatalytic member is obtained by using the coating material.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-171604

(P2003-171604A)

(43)公開日 平成15年6月20日(2003.6.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 D 133/00		C 0 9 D 133/00	4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/02		B 0 1 J 23/02	M 4 J 0 3 8
23/10		23/10	M
35/02		35/02	J
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)			

(21)出願番号 特願2001-369131(P2001-369131)

(22)出願日 平成13年12月3日(2001.12.3)

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 島谷 博之

東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属
鉱山株式会社電子事業本部内

(72)発明者 西本 丈治

大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友
金属鉱山株式会社大阪支社内

(72)発明者 松尾 伸也

大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学大学
院工学研究科内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌性光触媒塗料及び抗菌性光触媒部材

(57)【要約】

【課題】 可視光領域で、シンプルな新しい機構に基づいて光触媒活性を発揮する、安価な酸化物の光触媒を用い、水性溶剤を用いた耐温水性、耐アルカリ性も有する抗菌、防かび、防藻作用を有する抗菌性光触媒塗料および抗菌性光触媒性部材を提供する。

【解決手段】 シリコンアクリルエマルジョン塗料と水性溶媒と光触媒を含有する抗菌性光触媒塗料であり、光触媒が、互いに光触媒特性を持ち、かつ、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化物半導体(I)と(I I)による接合部を有する酸化物複合体により構成されると共に、少なくとも酸化物半導体(I)が可視光域でも光触媒特性を持つ光触媒である抗菌性光触媒塗料および該抗菌性光触媒性部材である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンアクリルエマルジョン塗料と水性溶媒と光触媒を含有する抗菌性光触媒塗料であり、光触媒が、互いに光触媒特性を持ち、かつ、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化物半導体 (I) と (II) による接合部を有する酸化物複合体により構成されると共に、少なくとも酸化物半導体 (I) が可視光域でも光触媒特性を持つことを特徴とする抗菌性光触媒塗料。

【請求項2】 前記光触媒を含有するシリコンアクリルエマルジョン塗料がポリオルガノシロキサンとアクリルポリマーの複合化されたものであることを特徴とする請求項1に記載の抗菌性光触媒塗料。

【請求項3】 前記光触媒を含有する塗料が常温架橋型であることを特徴とする請求項1又は2に記載の抗菌性光触媒塗料。

【請求項4】 前記光触媒が、酸化物半導体 (I) が、組成式 (III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.5 < 2\delta < +0.5$) で表され、かつ複数の価数を取り得るAイオンとBイオンがそれぞれ規則配列をした組成式 (IV) $A_{2-X}^{3+}B_{2+X}^{4+}O_{7+(X/2)+Y}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.2 < Y < +0.2$) のパイロクロア型酸化物の蛍石型構造から見た酸素欠損位置または侵入型位置の少なくとも一方に酸素イオンが挿入されたパイロクロア関連構造酸化物で構成され、上記酸化物半導体 (II) が、ルチル型若しくはアナターゼ型またはこれ等2つの型が混ざった酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウムのいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の抗菌性光触媒塗料。

【請求項5】 前記光触媒に抗菌金属が担持されていることを特徴とする請求項1～4に記載の抗菌性光触媒塗料。

【請求項6】 請求項1～5に記載の抗菌性光触媒塗料を基材に塗布し、硬化させ抗菌性光触媒皮膜を形成したことを特徴とする抗菌性光触媒性部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は抗菌、防かび、防藻作用を有する抗菌性光触媒塗料および抗菌性光触媒性部材に関する。

【0002】

【従来の技術】 抗菌性光触媒塗料には有機塗料と無機塗料がある。有機樹脂に抗菌剤を含有した抗菌性有機塗料では、長時間使用すると樹脂が劣化し、特に、屋外で使用的場合には、表面に汚れが付着したり、紫外線による劣化から、塗膜の抗菌性能が低下しやすい欠点がある。一方、ケイ酸塩系、リン酸塩系、ジルコニウム系の無機組成物に抗菌剤を含有した無機塗料では、上記有機

塗料より耐久性は良好となるが、いずれも200℃以上の高温で焼き付ける必要があるため建材やプラスチックに直接塗膜することは難しく使用できる範囲が限られていた。特許第2776259号には、ケイ素化合物、および/またはコロイド状シリカの組成からなる無機塗料、並びに抗菌剤を含有する抗菌性光触媒無機塗料で、200℃以下で焼き付けができ、柔軟性を有する、長期間抗菌性能を持続できる無機塗料が開示されている。しかし、ケイ素化合物をバインダーとして用いるため耐温水性、耐アルカリ性に劣る欠点があり、また、この無機塗料では、アルコール等の非水系の有機溶媒に分散しているが、最近は環境問題から溶剤を使わない抗菌性光触媒塗料が求められるようになってきている。

【0003】 抗菌性を示す材料として、最近、塗膜中に酸化チタンを含有する、セルフクリーニング機能を有する塗料が注目されている。この塗料を使用して塗膜を形成すると、塗膜中のアナターゼ型酸化チタンが太陽光線に含まれる紫外線を吸収し、電子と正孔とが生成する。生成した正孔は、強い酸化力を有するため、塗膜表面に付着した有機物等を分解し、これにより塗膜表面の有機物による汚染を防止することができる。

【0004】 しかしながら、酸化チタンが光触媒としての性能を発揮するのは紫外線に対してのみである。屋外では、紫外線は太陽光線のうち4%程度に過ぎないため、酸化チタンの高機能化・可視光領域での応答性を目指して、酸化チタン上に色素を吸着させ可視光を吸収して生じた吸着色素の励起状態から酸化チタンへ電子を注入する方法、Cr、V、Mn、Fe、Niなどの金属イオンを化学的に注入する方法、プラズマ照射によって酸素欠陥を導入する方法、異種イオンを導入する方法などさまざまな試みが国内外で行われてきている。しかしながら、いずれの方法も均一分散が難しい、電子と正孔の再結合により光触媒活性が低下する、調整コストが高いなどの問題があるため工業化には至っていない。

【0005】 その他、最近、ペロブスカイトタイプ酸化物が触媒活性を有するとして注目されている。例えば、特開平7-24329号公報においては、一般式 $A^{3+}B^{3+}O_3$ である $LaFeO_3$ および一般式 $A^{2+}B^{3+}O_x$ である $SrMnO_x$ などが提案されているが、高い触媒活性は得られていない。また、層状ペロブスカイトタイプの酸化物の研究も盛んに行われている。例えば、特開平10-244164号公報には層状ペロブスカイト型の $ABCO_4$ が記載されており、特開平8-196912号公報には、 $KLaCa_2Nb_3O_{10}$ 系複合酸化物が記載されており、特開平11-139826号公報には、 $KCa_2Nb_3O_{10}$ が提案されている。これらの原理および製法は複雑であり、また得られた酸化物の化学的安定性にも問題があるため工業化には至っていない。

【0006】

【発明の解決しようとする課題】 本発明は、可視光領域

で、シンプルな新しい機構に基づいて光触媒活性を発揮する安価な複合酸化物光触媒を用い、水性溶剤を用いた耐温水性、耐アルカリ性も有する抗菌、防かび、防藻作用を有する抗菌性光触媒塗料および抗菌性光触媒性部材を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の発明は、シリコンアクリルエマルジョン塗料と水性溶媒と光触媒を含有する抗菌性光触媒塗料であり、光触媒が、互いに光触媒特性を持ち、かつ、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化半導体(I)と(II)による接合部を有する酸化物複合体により構成されると共に、少なくとも酸化半導体(I)が可視光域でも光触媒特性を持つことを特徴とする抗菌性光触媒塗料を提供する。

【0008】第2の発明は、前記光触媒を含有するシリコンアクリルエマルジョン塗料がポリオルガノシロキサンとアクリルポリマーの複合化されたものであることを特徴とする第1の発明に記載の抗菌性光触媒塗料を提供する。

【0009】第3の発明は、前記光触媒を含有する塗料が常温架橋型であることを特徴とする第1の発明又は第2の発明に記載の抗菌性光触媒塗料を提供する。

【0010】第4の発明は、前記光触媒が、酸化半導体(I)が、組成式(III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.5 < 2\delta < +0.5$)で表され、かつ複数の価数を取り得るAイオンとBイオンがそれぞれ規則配列をした組成式(IV) $A_{2-X}^{3+}B_{2+X}^{4+}O_{7+(X/2)+Y}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.2 < Y < +0.2$)のパイロクロア型酸化物の蛍石型構造から見た酸素欠損位置または侵入型位置の少なくとも一方に酸素イオンが挿入されたパイロクロア関連構造酸化物で構成され、上記酸化半導体(II)が、ルチル型若しくはアナターゼ型またはこれ等2つの型が混ざった酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウムのいずれかであることを特徴とする第1の発明に記載の抗菌性光触媒塗料を提供する。

【0011】第5の発明は、前記光触媒に抗菌金属が担持されていることを特徴とする第1～4の発明記載の抗菌性光触媒塗料を提供する。

【0012】第6の発明は、第1～5の発明に記載の抗菌性光触媒塗料を基材に塗布し、硬化させ抗菌性光触媒皮膜を形成したことを特徴とする抗菌性光触媒性部材である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳述する。まず、本発明に係る光触媒は、互いに光触媒特性を持ち、かつ、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造におけ

る伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化半導体(I)と(II)による接合部を有する酸化物複合体により構成されると共に、少なくとも酸化半導体(I)が可視光域でも光触媒特性を持つことを特徴としている。

【0014】そして、酸化物複合体の一方を構成する可視光域でも光触媒特性を持つ上記酸化半導体(I)としては、例えば、組成式(III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.5 < 2\delta < +0.5$)で表され、かつ、複数の価数を取り得る上記AイオンとBイオンがそれぞれ規則配列をした組成式(IV) $A_{2-X}^{3+}B_{2+X}^{4+}O_{7+(X/2)+Y}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.2 < Y < +0.2$)のパイロクロア型酸化物の蛍石型構造から見た酸素欠損位置または侵入型位置の少なくとも一方に酸素イオンが挿入されたパイロクロア関連構造酸化物や、組成式(VI) $A^{2+}B^{4+}O_{3-\delta}$ ($-0.1 < \delta < 0.1$)で表されると共に、Aイオンはアルカリ土類金属元素から選択された1種以上の元素、Bイオンはランタノイド、IVa族元素、IVb族元素から選択された1種以上の元素であるペロブスカイト型酸化物等が挙げられる。尚、このペロブスカイト型酸化物において上記 δ 値が $-0.1 < \delta < 0.1$ である理由は、製造上の条件から上記数値範囲外のものが得られないからである。

【0015】上記パイロクロア関連構造酸化物においては、挿入された酸素イオンは動きやすく活性であり、蛍石型構造から見た酸素欠損位置または侵入型位置にも酸素を挿入できるため、酸素イオンの溶解サイトが無数にあり、その触媒活性が非常に高いという特徴を有しており、かつ、可視光に対しても有効に光触媒作用を持つ材料であることを本発明者らは既に見出している。更に、Aイオンをより低価数あるいは高価数の陽イオンで置換したり、上記Bイオンを低価数あるいは高価数の陽イオンで置換して挿入酸素イオン量を変化させることにより、エネルギーバンドギャップと欠陥準位を変化させて光吸収特性を制御することも可能である。

【0016】また、酸化物複合体のもう一方を構成する上記酸化半導体(II)としては、例えば、ルチル型若しくはアナターゼ型またはこれ等2つの型が混ざった酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、あるいはチタン酸ストロンチウム等が挙げられる。

【0017】そして、上記酸化半導体(I)として組成式(III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.5 < 2\delta < +0.5$)で表されるパイロクロア関連構造酸化物($Ca_2Zr_2O_8$)粉末を用い、かつ、上記酸化半導体(II)としてアナターゼ型酸化チタン粉末を用いた以下に述べる実施例1等から次のことが確認されている。

【0018】すなわち、上記 $Ca_2Zr_2O_8$ 粉末とアナ

ターゼ型酸化チタン粉末を重量比でZ: (1-Z) [但し、 $0 < Z < 1$] となるように混合し、かつ、700℃で1時間焼成処理した後、乳鉢で粉碎して実施例1に係る粉末(光触媒)を先ず調製した。

【0019】ここで、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化物半導体(I)と(II)を接合させると、一般に、接合部付近では電子と正孔がそれぞれ一方に流れることが知られている。このとき、光照射により促進された上記吸着現象のために接合部を流れる電子と正孔は分離される傾向を強める。パイロクロア関連構造酸化物と酸化チタンとで構成される上記酸化物複合体の場合には、正孔は接合部の表面(外界と接する側)を、また、電子は接合部の中心を流れることになり、接合部における電子と正孔の流れを分離することは酸化物複合体全体での電子と正孔の空間的な分離につながり、光により励起された電子と正孔の再結合は抑制される。この結果、電子と正孔の関与する光触媒反応の反応位置が空間的に分離されることから、上記接合により触媒活性が大幅に高められた光触媒になるものと推定される。

【0020】更に、上記酸化物半導体(I)と(II)の組み合わせを種々に変えることで、ヘテロ接合若しくはホモ接合部付近で起きる光触媒反応に関与する電子のエネルギーおよび正孔のエネルギーを制御できることなど、異種若しくは同種酸化物半導体による接合を有する酸化物複合体とすることで種々の利点が生じる。

【0021】尚、上記パイロクロア関連構造酸化物と酸化チタンとで構成される酸化物複合体の接合は異種酸化物半導体間の接合であるためヘテロ接合となる。また、ヘテロ接合を持つ他の酸化物複合体の例としては、Bイオンよりも低価数の陽イオンCが最大50モル%の範囲でドーパされた組成式 $A^{2+}B^{4+}_{1-x}C^{3+}_xO_{3-\delta}$ (但し、 $0 < x \leq 0.5$ 、かつ、 $0 < \delta < 0.5$)で表されると共に、Aイオンはアルカリ土類金属元素から選択された1種以上の元素、Bイオンはランタノイド、IVa族元素、IVb族元素から選択された1種以上の元素、Cイオンはランタノイド、IIIa族元素、IIIb族元素から選択された1種以上の元素で構成された可視光域でも光触媒特性を持つアクセプターがドーパされたp型酸化物半導体のペロブスカイト型酸化物と、窒素がドーパされたp型酸化物半導体の酸化チタンとで構成される酸化物複合体、あるいは、上述した組成式(VI) $A^{2+}B^{4+}O_{3-\delta}$ ($-0.1 < \delta < 0.1$)で表されると共に、Aイオンはアルカリ土類金属元素から選択された1種以上の元素、Bイオンはランタノイド、IVa族元素、IVb族元素から選択された1種以上の元素で構成された可視光域でも光触媒特性を持つアクセプターがドーパされないペロブスカイト型酸化物と酸化チタン若しくは窒素がドーパされた酸化チタンとで構成される酸化物複合体等が挙げ

られる。

【0022】また、同種酸化物半導体間の接合であるホモ接合としては、例えば、窒化チタン(TiN)と酸化チタン(TiO₂)を混合粉碎し、焼成処理後、再度粉碎して得られる酸化物複合体が挙げられる。調製時の反応により窒化チタンが酸化して酸化チタンに窒素がドーパした形になっていると推察されることから、この酸化物複合体は窒素がドーパされた酸化チタンと窒素がドーパされていない酸化チタン(すなわち同種半導体)とで構成されている。

【0023】ここで、可視光域でも光触媒特性を持つ上記酸化物半導体(I)として例示された組成式(III) $A_{2-x}B_{2+x}O_{8-2\delta}$ で表されるパイロクロア関連構造酸化物の前駆体となる組成式(IV) $A_{2-x}^{3+}B_{2+x}^{4+}O_{7+(x/2)+y}$ のパイロクロア型酸化物や、上記組成式 $A^{2+}B^{4+}_{1-x}C^{3+}_xO_{3-\delta}$ (但し、 $0 < x \leq 0.5$ 、かつ、 $0 < \delta < 0.5$)で表されるアクセプターがドーパされたペロブスカイト型酸化物あるいは組成式(VI) $A^{2+}B^{4+}O_{3-\delta}$ ($-0.1 < \delta < 0.1$)で表されるアクセプターがドーパされないペロブスカイト型酸化物等は、通常、の固相法、すなわち原料となる各金属成分の酸化物または炭酸塩や硝酸塩等の塩類を目的組成比で混合し焼成することで合成されるが、これ以外の湿式法あるいは気相法で合成してもよい。

【0024】なお、現状、入手可能な例えばZrO₂には不可避免的に0.9~2.0モル%程度のHfO₂が含まれておりHfO₂を含んだ状態でZrO₂の秤量が行われているが、最終的に調製された光触媒においても特性を悪化させてはいない。

【0025】ところで、上記組成式(III) $A_{2-x}B_{2+x}O_{8-2\delta}$ で表されるパイロクロア関連構造酸化物を得る場合、実際には、中間酸化物として歪んだ螢石型構造酸化物である組成式(V) $t' - A_{0.5-(x/4)}B_{0.5+(x/4)}O_2$ 相を一旦製造し、この組成式(V) $t' - A_{0.5-(x/4)}B_{0.5+(x/4)}O_2$ 相を還元して組成式(IV) $A_{2-x}^{3+}B_{2+x}^{4+}O_{7+(x/2)+y}$ のパイロクロア型酸化物を製造し、次いで、パイロクロア型酸化物を酸化して酸素を挿入することにより、組成式(III) $A_{2-x}B_{2+x}O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < x < +0.6$ 、かつ、 $-0.5 < \delta < +0.5$)で表されるパイロクロア関連構造酸化物が得られる。尚、中間酸化物である上記組成式(V)で示されるt'相に異相が混じっていても、その後の還元で得られるパイロクロア型酸化物 $A_{2-x}^{3+}B_{2+x}^{4+}O_{7+(x/2)+y}$ 中の異相が少なければ問題はない。また、組成式(V) $t' - A_{0.5-(x/4)}B_{0.5+(x/4)}O_2$ の中間酸化物を作る過程を省略し、出発原料粉末を混合して、還元雰囲気中で反応させることにより、直接、組成式(IV) $A_{2-x}^{3+}B_{2+x}^{4+}O_{7+(x/2)+y}$ のパイロクロア型酸化物を製造し、その後の酸化処理により、同様の組成式(III) $A_{2-x}B_{2+x}O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < x < +0.6$ 、

かつ、 $-0.5 < 2\delta < +0.5$)で表されるパイロクロア関連構造酸化物を得ることができる。

【0026】まず、中間酸化物としての上記組成式

(V) $t' - A_{0.5-(X/4)} B_{0.5+(X/4)} O_2$ で表される酸化物を得るには、出発原料を秤量し、上記ボールミル等で混合し、15~20mmφ程度の円盤状に圧粉成形し、空気などの酸素含有ガス中、1500~1750℃で30~70時間焼成することにより得る。次に、製造された組成式(V) $t' - A_{0.5-(X/4)} B_{0.5+(X/4)} O_2$ で表される酸化物を平均粒径1~2mmに粉碎する。これをロジウム/白金箔上に乗せ酸素気流中500~700℃で5時間程度熱処理し酸素量を調整する。

【0027】次に、この t' 相を、1% H_2/Ar または5% H_2/Ar 気流中で700~1350℃で10~20時間還元する。還元処理後取り出した試料の質量を精秤し、還元処理前の組成式(V) $t' - A_{0.5-(X/4)} B_{0.5+(X/4)} O_2$ 相からの質量変化から、得られた組成式(IV) $A_{2-X}^{3+} B_{2+X}^{4+} O_{7+(X/2)+Y}$ のパイロクロア型酸化物の酸素量を決定する。尚、組成式(IV) $A_{2-X}^{3+} B_{2+X}^{4+} O_{7+(X/2)+Y}$ の中のYは、パイロクロア型酸化物におけるAイオン、Bイオンの価数とそのイオンの量によって変化する部分を示す量である。Aイオンが3価よりも小さく、Bイオンが4価よりも小さい価数をとれば、Yは負数となる。また、製造条件によっては、Aイオンの一部がBイオン位置に回り込んだり、Bイオンの一部がAイオンの位置に回り込むことが起こるが、これによってもYの値は変化する。このとき、Yの値が-0.2より小さい場合、+0.2より大きい場合には、パイロクロア型構造を保てなくなってしまう。従って、上記組成式(IV)中、 $-0.2 < Y < +0.2$ であることを要する。

【0028】この後、上記パイロクロア型酸化物をロジウム/白金箔上に乗せ酸素気流中300~900℃で5時間程度熱処理すれば、陽イオンの規則配置を保ったまま酸素イオンを挿入することができ、組成式(III) $A_{2-X} B_{2+X} O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.5 < 2\delta < +0.5$)で表されるパイロクロア関連構造酸化物が得られる。尚、上記熱処理が300℃より低いと酸素が十分に結晶中に挿入されない。また、900℃を越えると陽イオンの規則配置が崩れてランダム配置となり、 $-0.4 > X$ か、 $+0.6 < X$ であると異相の析出量が増えるため触媒性能が低下してしまう。

【0029】得られたパイロクロア関連構造酸化物を乳鉢などで粉碎して粉状にし、以下の比較例で示す通常の方法で得られたアナターゼ型酸化チタン粉末と重量比でZ:(1-Z) [但し、 $0 < Z < 1$]の割合となるように計り取り、乳鉢あるいはボールミル等を用いて混合する。

【0030】混合した試料を300~1200℃で5分

から1時間程度焼成して、異種酸化物半導体の接合を有する酸化物複合体を調製する。焼成温度が300℃より低くなると良好な接合が得られない場合があり、また、1200℃より高くなると異種の反応相が生成することから酸化物複合体の光触媒特性が低下してしまう場合がある。

【0031】次に、本発明に係る光触媒の形状は、光を有効に利用するために比表面積の大きい粒子からなることが望ましく、一般には各粒子の大きさは0.1~10 μm 、より好ましくは0.1~1 μm が適当である。このような粒径からなる酸化物複合体粉末を得る慣用的な手段としては、乳鉢を用いた手粉碎、あるいはボールミル、遊星回転ボールミルを用いてそれぞれの酸化物半導体の粉碎を先ず行い、得られた2種類の粉末を秤量、混合、焼成して上記接合を有する酸化物複合体を得た後、再度粉碎を行って最終的な試料粉末を得る。

【0032】得られた可視光領域で触媒活性を有する光触媒と、ポリオルガノシロキサンとアクリルポリマーとの複合化により皮膜強度(造膜性)と耐候性、撥水性という両ポリマーの機能を兼ね備えているシリコーンアクリルエマルジョン塗料を、水性溶媒(好ましくは水を主成分とする)に分散させて塗料とし、これを塗布して常温で硬化させれば、密着性が良く、防染、抗菌等に優れた抗菌性光触媒塗料及び抗菌性光触媒部材を得ることができる。

【0033】シリコーンアクリルエマルジョン塗料には粒子径が80~500nmの乳白色の外観を有する一般の乳化重合エマルジョンと、粒子径が8~80nmで外観が半透明・青白色のコロイド分散系がある。

【0034】硬化剤を添加する2液型の水系塗料の場合には硬化剤の添加を使用直前に行うのが好ましい。また該組成物の硬化温度は0℃~150℃、好ましくは10℃~80℃が好ましい。

【0035】前記光触媒物質に抗菌性金属を添加することも可能である。ここで、抗菌性金属としては、銅、銀、鉄、に臓る、亜鉛、白金、金、パラジウム、カドミウム、コバルト、ロジウム、ルテニウムから選択された少なくとも1種以上である。光触媒物質に抗菌性金属を担持することで電荷分離が促進され、光触媒の活性が向上し抗菌性、抗かび性が向上すると考えられる。

【0036】また、銅担持光触媒ゾルに酢酸銅などを添加し、必要に応じて紫外線照射を行って光還元メッキをしてもよい。この時、光触媒固形分に対する金属の担持量が5wt%以上であると光触媒粒子表面が金属で覆われてしまい酸化点が無くなってしまうため光触媒の酸化還元性能が低下してしまう。よって、光還元メッキにより銅を担持させる場合は、金属担持量を光触媒に対して1wt%から5wt%の範囲とすることが抗菌性、抗かび性向上に最適である。しかし、銅または酸化銅を混合

して添加する場合は特に制限はない。

【0037】上記光触媒と前記シリコンアクリルエマルジョン塗料を、水性溶媒（好ましくは水を主成分とする）に分散させて塗料とし、ガラスなどの無機物表面、ステンレスなどの金属表面、PET、ABS、FRP（ガラス繊維強化プラスチック）製成形体などの基材表面に0.1～200μmの厚さになるように塗布または噴霧した後、10℃～80℃で常温硬化させることにより耐温水性、耐アルカリ性、密着性、耐候性の良好な抗菌性、抗かび性を有する光触媒皮膜を形成する。

【0038】光触媒による十分な抗菌性、抗かび性を発揮するためには固形分に対して5wt%以上の光触媒添加量が必要である。光触媒の含有量を固形分に対して80wt%以上添加すると、前記水系塗料の割合が少ないためコーティングの密着性、耐温水性、耐アルカリ性および耐候性が低下する。よって光触媒のシリコンアクリルエマルジョン塗料への添加量は5wt%から80wt%が望ましい。

【0039】抗菌性光触媒塗料の塗装方法は、刷毛塗り、スプレー、浸漬、フローコート、バーコートなど各種塗布方法が採用できる。

【0040】本発明が適用可能な基材としては、浴槽、浴室用壁材、浴室用床材、浴室用グレーチング、浴室用天井、シャワーフック、浴槽ハンドグリップ、浴槽エプロン部、浴槽排水栓、浴室用窓、浴室用窓枠、浴室窓の床板、浴室照明器具、排水目皿、排水ピット、浴室扉、浴室扉枠、浴室窓の棧、浴室扉の棧、すのこ、マット、石鹸置き、手桶、浴室用鏡、風呂椅子、トランスファーボード、給湯機、浴室用収納棚、浴室用手すり、風呂蓋、浴室用タオル掛け、シャワーチェア、洗面器置き台等の浴室用部材、ごとく、台所用キッチンバック、台所用床材、シンク、キッチンカウンタ、排水篋、食器乾燥機、食器洗浄器、コンロ、レンジフード、換気扇、コンロ着火部、コンロのつまみ等の台所用部材、小便器、大便器、便器用トラップ、便器用配管、トイレ用床材、トイレ用壁材、トイレ用天井、ボールタップ、止水栓、紙巻き器、便座、昇降便座、トイレ用扉、トイレブース用鍵、トイレ用タオル掛け、便蓋、トイレ用手すり、トイレ用カウンタ、フラッシュバルブ、タンク、洗浄機能付き便座の吐水ノズル等のトイレ用部材、洗面ボウル、洗面トラップ、洗面所用鏡、洗面用収納棚、排水栓、歯ブラシ立て、洗面鏡用照明器具、洗面カウンタ、水石鹸供給器、洗面器、口腔洗浄器、手指乾燥機、回転タオル等の洗面用部材、洗濯槽、洗濯機蓋、洗濯機パン、脱水槽、空調機フィルタ、タッチパネル、水栓金具、人体検知センサーのカバー、シャワーホース、シャワー吐水部、シーラント、目地などがある。

【0041】

【実施例】【実施例1】

試料調製

($t' - A_{0.5-(X/4)} B_{0.5+(X/4)} O_2$ 相の製造)

原料 CeO₂粉末（三徳金属工業株式会社製、純度99.99%、ig.-loss3.75%）：1.2353g、

ZrO₂粉末（三徳金属工業株式会社製、ZrO₂+HfO₂の純度99.60%、ig.-loss0.45%）：0.8551g

尚、上記「ig.-loss」は、水分、吸収物等によるロスを示している。

【0042】（混合処理） 1：秤量後の各試料をめのう製乳鉢を用い、乾式で15分間混合した。

【0043】 2：ジルコニア製ボールと混合後の試料をガラス瓶に入れ、ボールミルを用いて20時間粉碎混合した。

【0044】（成形処理） 100MPaの圧力で17mmφの円盤状に成形した。

【0045】（焼結処理） 試料を、ロジウム／白金製るつぼに入れ、空气中、1650℃で50時間焼成して $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 相を製造した。

【0046】（パイロクロア型 $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ の製造）

（粉碎処理） 上記 $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 相の焼結体をめのう乳鉢を用いて平均粒径1～2mmに粉碎した。

【0047】（酸素量調整） これをロジウム／白金箔上に乗せ、酸素気流中で600℃で5時間熱処理し酸素量を調整した。尚、 $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 相の酸素量調整処理により、 $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 相において一部含まれていた3価のCeのほとんどが4価に調整される。

【0048】（還元処理） 次に、この $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 相を、5%H₂/Ar気流中で1300℃で10時間還元処理した。尚、この還元処理により、4価に調整された上記 $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 相におけるCeのほとんどが3価に調整されてパイロクロア相となる。

【0049】（パイロクロア相の酸素量決定） 還元処理後取り出した試料の質量を精秤し、還元処理前の $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ からの質量変化からパイロクロア型酸化物の酸素量を決定したところ、Ce₂Zr₂O_{7.02}となった。

【0050】（ $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ 相の製造）（酸化処理） 還元処理後の上記パイロクロア型相（パイロクロア型酸化物）を、ロジウム／白金箔上に乗せ酸素気流中で600℃で5時間熱処理して酸素量を調整しCe₂Zr₂O_{8.0}のパイロクロア関連構造酸化物（酸化物半導体I）が得られた。

【0051】（アナターゼ型酸化チタンの製造）硫酸チタン溶液を用い、アンモニアをアルカリ処理溶液として水酸化物の沈殿を生成させ、かつ、この沈殿物を、大気

中、650℃で1時間の条件で焼成処理してアナターゼ型の酸化チタン（酸化物半導体II）を得た。

【0052】（酸化物複合体の製造）

（混合処理） 上記方法で調製されたアナターゼ型の酸化チタン（酸化物半導体II）と $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{8.0}$ のパイクロア関連構造酸化物（酸化物半導体I）を次の重量比で採取し、ジルコニア乳鉢を用いて乾式で30分間混合した。

酸化チタン：0.4000g、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{8.0}$ ：0.1000g（重量比80：20）

（焼成処理） 混合後の試料をそれぞれロジウム／白金製のるつぼに入れ、大気中、700℃の条件で1時間焼成した。

【0053】（粉碎処理） 得られた焼成物をジルコニア乳鉢を用いて乾式で30分間粉碎して試料粉末を得た。

【0054】[実施例2]

試料調製

[$\text{CaZrO}_{3-\delta}$ の調製]

（原料） CaCO_3 粉末（高純度科学研究所株式会社製、純度99.99%、ig.-loss0.04%）：4.3115g、

ZrO_2 粉末（三徳金属工業株式会社製、 $\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ の純度99.60%、ig.-loss0.51%）：5.3714g

（混合処理）1：秤量後の各粉末試料をジルコニア製乳鉢を用い、エタノールを加え1.5時間混合した。

【0055】2：混合後の試料を乾燥後、ジルコニア製ボットに入れ、遊星回転ボールミルを用いて40分間粉碎した。

【0056】（乾燥処理） 粉碎後の試料を恒温槽で120℃で30分以上乾燥させた。

【0057】（仮焼処理） 乾燥後の試料を、ロジウム／白金製のるつぼに入れ、大気中、1350℃で10時間仮焼した。

【0058】（再粉碎・混合・乾燥処理） 仮焼後、乳鉢で再粉碎し、遊星回転ミルで混合した。その後、先の乾燥と同条件で乾燥した。

【0059】（成形処理） 265MPaの圧力で17mmφの円盤状に成形した。

【0060】（焼成処理） 成形後の試料をロジウム／白金製のるつぼに入れ、大気中、1650℃で50時間焼成した。

【0061】（粉碎処理） 焼成後、ジルコニア乳鉢で1時間粉碎して試料粉末を得た。焼成物の組成は、 $\text{CaZrO}_{3-\delta}$ （ δ の値は、 $-0.1 < \delta < 0.1$ 内の数値である。以下、同様）であった。

【0062】（酸化物複合体の製造） 実施例1と同一の方法で調製されたアナターゼ型の TiO_2 （酸化物半導体II）と $\text{CaZrO}_{3-\delta}$ （酸化物半導体I）を次の重

量比で採取し、ジルコニア乳鉢を用いて乾式で30分間混合した後、以下、実施例1と同様にして試料粉末を得た。

酸化チタン：0.6300g、 $\text{CaZrO}_{3-\delta}$ ：0.0701g（重量比90：10）

（第二工程）光触媒塗料、光触媒含有塗膜の作製法
常温硬化型の水系シリコンアクリルエマルジョン塗料（カネカ製、W#0141、2液型アクリルシリコンエマルジョン主剤、固形分濃度50wt%、pH7~8、平均粒子径215nm）12gと上記光触媒スラリー（前記方法にて調製された光触媒〔実施例1〕 TiO_2 ： $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ （重量比80：20）、〔実施例2〕 TiO_2 ： $\text{CaZrO}_{3-\delta}$ （重量比90：10）の濃度10wt%）50gを1分間攪拌し塗料とした。

【0063】FRP成形材料であるSMC（Sheet molding compound、不飽和ポリエステル樹脂、充填材、ガラス繊維からなるシート状の成形材料）の床パンサンプル（20cm角）を水洗、イソプロパノール脱脂後、上記光触媒塗料を塗布した。塗布後1時間室温乾燥（室温28℃）すると常温硬化し、光触媒濃度が固形分に対して50wt%の抗菌性光触媒塗膜が得られた。

【0064】各塗膜に対し基盤目剥離試験を行ったが100/100で全く剥離はなかった。乾燥したキムワイプで擦ってもコーティングの剥離は認められなかった。1%NaOHを滴下24時間放置後も外観変化は認められなかった。60℃温水に24時間浸漬後も外観変化は認められなかった。

【0065】

【比較例】酸化チタン光触媒2次加工品（石原産業製光触媒、ST-K03、無機コーティング剤、固形分濃度10%（常乾型）、チタニア／シリケート比50/50、主用途：抗菌、防汚）をFRP成形材料SMC（Sheet molding compound、不飽和ポリエステル樹脂、充填材、ガラス繊維からなるシート状の成形材料）の床パンサンプル（20cm角）を水洗、イソプロパノール脱脂後、上記銅担持光触媒塗料を塗布した。150℃30分間加熱乾燥後に基盤目剥離試験を実施すると0/100で完全に剥離した。また、1%NaOHを滴下1時間放置後で膜は溶解した。また、60℃温水に24時間浸漬後に喫水線下の膜は完全に剥離した。

【0066】他に、上記分光光度計（日立製作所製、U4000分光光度計）を用いて、拡散反射法により各塗膜の光吸収スペクトルを測定し、試料の可視光領域での光吸収の状態を調べた。波長 $\lambda > 420\text{nm}$ の可視光に対する実施例1、2に係る光触媒の拡散反射率が比較例に係る光触媒の拡散反射率より低い値を示していることから、実施例に係る光触媒の可視光域での光吸収は比較例に係る光触媒より優れていることが確認された。

【0067】

【発明の効果】本発明の抗菌性光触媒塗料および塗膜は、可視光領域で、シンプルな新しい機構に基づいて光触媒活性を発揮する、安価な複合酸化物の光触媒を用い、優れた光触媒性能を有し、溶剤を含まないため環境に優しく、施工の場合にも作業しやすく、ポリオルガノシロキサンとアクリルポリマーとが複合化したシリコー

ンアクリルエマルジョン塗料を用いていることで、皮膜強度（造膜性）と耐候性、撥水性という両ポリマーの機能を兼ね備えている。したがって、前記抗菌性光触媒塗料を塗布して形成された塗膜は、耐温水性、耐アルカリ性に優れている。。

フロントページの続き

(72)発明者 小俣 孝久
大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学大学
院工学研究科内

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA04B BA22B
BA48A BB06A BB06B BC09B
BC40B BC51B CA11 EA08
FB23
4J038 CG001 DL031 HA216 KA04
MA08